

Docket No. 241982US0/tca

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hartmut HIBST, et al.
SERIAL NO: 10/647,330

GAU: 1754
EXAMINER:

FILED: August 26, 2003
FOR: PREPARATION OF A MULTIMETAL OXIDE COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
60/476,165 June 6, 2003
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	103 03 526.5	January 29, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Rohitha Jayasuriya
Registration No. 50,385

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 03 526.5

Anmeldetag: 29. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer Multimetallocidmasse

IPC: C 01 G 1/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

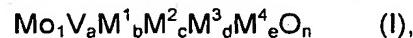
München, den 2. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "P. H. Künzli", is placed over a small rectangular box containing the word "Leitang".

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I:

5



mit

- 10 M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;
 M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta,
 Bi, Zr und Re;
 M^3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Fe,
 Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Ce, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;
15 M^4 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Li, Na, K, Rb,
 Cs, Ca, Sr, Ba;
 a = 0,01 bis 1,
 b = ≥ 0 bis 1,
 c = > 0 bis 1,
20 d = ≥ 0 bis 0,5,
 e = ≥ 0 bis 1 und
 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff ver-
 schiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,
- 25 bei dem man aus den zur Herstellung der Multimetalloxidmasse M benötigten Ausgangsverbindungen der in der Multimetalloxidmasse M enthaltenen elementaren Konstituenten in einem Lösungsmittel kontinuierlich eine Gemischlösung erzeugt, die Gemischlösung kontinuierlich einer Trockenvorrichtung zur Entfernung des Lösungsmittels zuführt und den dabei anfallenden Feststoff bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt, wobei die thermische Behandlung eine Calcination bei 200 bis 1200°C umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass man aus den zur Herstellung der Multimetalloxidmasse M benötigten Ausgangsverbindungen der in der Multimetalloxidmasse M enthaltenen elementaren Konstituenten zunächst wenigstens zwei räumlich getrennte, jeweils Teilmengen der benötigten Ausgangsverbindungen gelöst enthaltende, Teillösungen herstellt, aus den
- 30 35

- wenigstens zwei Teillösungen wenigstens zwei Teillösungsströme erzeugt, die
wenigstens zwei Teillösungsströme zu einem Gesamtlösungsstrom zusammen-
führt, den Gesamtlösungsstrom durch eine Mischzone führt in der sich ein die
Gesamtmenge der benötigten Ausgangsverbindungen gelöst enthaltender Ge-
5 mischlösungsstrom ausbildet, den Gemischlösungsstrom entweder bereits in der
Mischzone zu feinteiligen Tröpfchen zerteilt oder den Gemischlösungsstrom aus
der Mischzone herausführt und dann in feinteilige Tröpfchen zerteilt, die feinteili-
gen Gemischlösungströpfchen durch Kontakt mit heißem Gas trocknet und den
dabei anfallenden Feststoff bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt, wobei
10 die thermische Behandlung eine Calcination bei 200 bis 1200°C umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt
des Gemischlösungsstroms, angegeben als Gesamtgehalt der enthaltenen Me-
talle, 1 bis 30 Gew.-% beträgt.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt
des Gemischlösungsstroms, angegeben als Gesamtgehalt der enthaltenen Me-
talle, 5 bis 20 Gew.-% beträgt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als
Lösungsmittel ein wässriges Lösungsmittel verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
Temperatur der wenigstens zwei Teillösungsströme 15 bis 40°C beträgt.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
Temperatur der wenigstens zwei Teillösungsströme 20 bis 30°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die
Anzahl der Teillösungen 2 bis 5 beträgt.
30
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das
Verfahren vom Zeitpunkt des Beginns des Zusammenführens der wenigstens
zwei Teillösungsströme zu einem Gesamtlösungsstrom bis zur vollendeten Zer-
teilung des Gemischlösungsstromes weniger als zwei Minuten beansprucht.
35

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren vom Zeitpunkt des Beginns des Zusammenführens der wenigstens zwei Teillösungsströme zu einem Gesamtlösungsstrom bis zur vollendeten Zer-
teilung des Gemischlösungsstromes weniger als dreißig Sekunden beansprucht.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren vom Zeitpunkt des Beginns des Zusammenführens der wenigstens zwei Teillösungsströme zu einem Gesamtlösungsstrom bis zur vollendeten Zer-
teilung des Gemischlösungsstromes weniger als zwanzig Sekunden bean-
sprucht.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass
 $a = 0,05$ bis $0,6$.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass
 $b = 0,01$ bis 1 .
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass
 $c = 0,01$ bis 1 .
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass
 $d = 0,0005$ bis $0,5$.
- 25 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass
 $a = 0,1$ bis $0,6$;
 $b = 0,1$ bis $0,5$;
 $c = 0,1$ bis $0,5$;
 $d = 0,001$ bis $0,5$ und
 $e = \geq 0$ bis $0,5$.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass
 M^2 zu wenigstens 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und/oder Ta ist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Fe und Pd ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass M¹ = Te, M² = Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Fe, Co und Pd ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teillösung wenigstens ein feinteiliges, verdünnend wirkendes Material aus der Gruppe umfassend Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Nioboxid zugesetzt enthält.

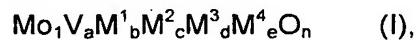
20. Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation und/oder – ammonoxidation von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivmasse eine Multimetalloxidmasse M, erhalten nach einem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 19, verwendet wird.

21. Multimetalloxidmassen M, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 19.

Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse

Beschreibung

- 5 Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I



10 mit

M¹ = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

M² = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta, Bi, Zr und Re;

15 M³ = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Fe, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Ce, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

M⁴ = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba;

a = 0,01 bis 1,

20 b = ≥ 0 bis 1,

c = > 0 bis 1,

d = ≥ 0 bis 0,5,

e = ≥ 0 bis 1 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff
verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

bei dem man aus den zur Herstellung der Multimetalloxidmasse M benötigten Ausgangsverbindungen der in der Multimetalloxidmasse M enthaltenen elementaren Konstituenten in einem Lösungsmittel kontinuierlich eine Gemischlösung erzeugt, die Ge-

30 mischlösung kontinuierlich einer Trockenvorrichtung zur Entfernung des Lösungsmittels zuführt und den dabei anfallenden Feststoff bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt, wobei die thermische Behandlung eine Calcination bei 200 bis 1200°C umfasst.

35 Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I und Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 318295, EP-A 512846, EP-A 767164, EP-A 895809, EP-A 529853, EP-A 608838, EP-A 962253, DE-A 10248584, DE-A 10119933 und DE-A 10118814). Sie eignen sich als katalytisch aktive Massen für heterogen kataly-

sierte partielle Gasphasenoxidationen und/oder -ammonoxidationen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie niederen Aldehyden, wie es z.B. die vorgenannten Schriften beschreiben.

- 5 Wird als Kohlenwasserstoff Propan und/oder Propen verwendet, können dabei als Zielverbindungen z.B. Acrolein, Acrylsäure und/oder Acrylnitril erzeugt werden. Acrolein kann auch selbst Ausgangsverbindung zur Herstellung der letzteren beiden Verbindungen sein. Diese Zielverbindungen bilden bedeutende Zwischenprodukte, die z.B. zur Herstellung von Polymerisaten Verwendung finden, die z.B. als Klebstoffe eingesetzt werden können. In entsprechender Weise ist aus iso-Butan und iso-Buten Methacrolein und Methacrylsäure erhältlich. Methacrolein kann auch Ausgangsverbindung zur Herstellung von Methacrylsäure sein. Die Herstellung von Multimetallocidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I erfolgt üblicherweise so, dass man aus ihre elementaren Konstituenten enthaltenden Ausgangsverbindungen ein inniges Trockengemisch 10 erzeugt und dieses bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt. Als Ausgangsverbindungen bzw. Quellen für die elementaren Konstituenten kommen dabei im wesentlichen alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten 15 mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden.
20

In der EP-A 529853 und in der EP-A 608838 wird dazu so vorgegangen, dass man aus den zur Herstellung einer Multimetallocidmasse der allgemeinen Stöchiometrie I benötigten Ausgangsverbindungen der in der Multimetallocidmasse enthaltenen elementaren Konstituenten zunächst wenigstens zwei räumlich getrennte, die Ausgangsverbindungen gelöst enthaltende, Teillösungen herstellt, die Teillösungen miteinander vereinigt, das dabei resultierende Gemisch trocknet und den beim Trocknen anfallenden Feststoff thermisch behandelt, wobei das zur Trocknung anzuwendende Verfahren beliebig wählbar ist. Durch den Weg über die Teillösungen lässt sich so zwar ein vergleichsweise inniges Trockengemisch der Quellen erzeugen, nachteilig an der in der EP-A 529853 bzw. EP-A 608838 beschriebenen Verfahrensweise ist jedoch, dass 25 beim Vereinigen der Teillösungen gemäß diesen Schriften normalerweise keine Gemischlösung sondern eine Teilmengen der Konstituenten als Feststoff enthaltende Suspension erhalten wird.
30

- 35 Dies ist insofern von Nachteil, als der in der Suspension suspendiert enthaltene Feststoff in der Regel eine andere Zusammensetzung aufweist, als das im Dispergiermedium enthaltene Gelöste. Beim Trocknen einer solchen Suspension wird deshalb normalerweise kein chemisch homogener Feststoff erhalten, sondern ein Feststoff, dessen 40 chemische Zusammensetzung über den Raum eine gewisse Varianz aufweist, die

normalerweise auch im Rahmen der nachfolgenden thermischen Behandlung nicht mehr vollständig beseitigt werden kann und die katalytische Wirksamkeit der resultierenden Aktivmassen mindert.

- 5 Eine Verbesserung lässt sich gemäß der EP-A 603836 dadurch erzielen, dass zur Trocknung der Suspension das Verfahren der Sprühtrocknung angewendet wird, da beim Trocknen durch Eindampfen das im Dispergiermedium Gelöste gemäß der gegebenen Löslichkeiten zusätzlich fraktioniert ausfallen und die besagte Inhomogenität zusätzlich betonen wird.

10 Gemäß der EP-A 962253 und gemäß eigenen Beobachtungen der Anmelderin setzt im Rahmen der beschriebenen Präparation von Multimetallocidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I beim Vereinigen der Teillösungen die die Suspensionsbildung bedingende Fällung mit einer gewissen Zeitverzögerung ein. Diese Zeitverzögerung lässt

15 sich dadurch erhöhen, dass man die Teillösungen mit Lösungsmittel verdünnt und/oder abkühlt. Auf diese Art und Weise kann man gemäß der EP-A 962253 vorab eine ausreichend beständige Gemischlösung erzeugen und diese Gemischlösung in an sich bekannter Weise Trocknen. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, dass jede

20 Anwendung einer erhöhten Lösungsmittelmenge den Energiebedarf im Rahmen der Trocknung erhöht. Darüber hinaus verlängert es die Trocknungsduer und damit das Risiko einer fraktionierten Fällung im Rahmen der Trocknung. Eine Abkühlung der Teillösungen erhöht ebenfalls den zur Trocknung aufzuwendenden Energiebedarf und ist darüber hinaus insofern nur bedingt vorteilhaft, als diese Maßnahme zwar einerseits die Kinetik des Fällungsprozesses verzögert, andererseits aber gleichzeitig in der ü-
berwiegenden Mehrzahl der Fälle die Löslichkeiten herabsetzt, was eine unerwünschte Fällung fördert.

In ähnlicher Weise empfiehlt die JP-A 7-315842 eine Vorabherstellung einer Gemischlösung, um diese dann so schnell zu trocknen, dass das Lösungsmittel entfernt ist, bevor eine fraktionierte Fällung einsetzen kann.

In der Regel setzt jedoch bei einer vorab hergestellten Lösungsmenge eine Fällung ein, bevor sie in ihrer Gesamtmenge getrocknet ist, was zu Verlusten führt. Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich um großtechnische Ansätze handelt.

35 In der JP-A 7-315842 wird daher der Wunsch nach einem Verfahren geäußert, bei dem die Gemischlösung kontinuierlich erzeugt und die erzeugte Gemischlösung mittels einer Pumpe unmittelbar der Lösungsmittelentfernung zugeführt und in dieser getrocknet wird, bevor eine Teifällung erfolgen kann.

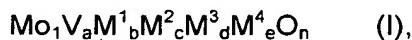
Nachteilig an der JP-A 7-315842 ist jedoch, dass sie kein solches wunschgemäßes Verfahren zur Verfügung zu stellen vermag.

- Die JP-A 11-306228 hält eine solche Verfahrensweise sogar für mehr oder weniger unmöglich und zielt deshalb darauf ab, die Suspensionsbildung, wenn sie denn schon unvermeidbar ist, wenigstens kontinuierlich und möglichst homogen zu bewirken.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein dem Wunsch der JP-A 7-315842 entsprechendes Verfahren zur Verfügung zu stellen.

10

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetallocidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I:



15

mit

M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta, Bi, Zr und Re;

M^3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Fe, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Ce, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

M^4 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba;

25 a = 0,01 bis 1,

b = ≥ 0 bis 1,

c = > 0 bis 1,

d = ≥ 0 bis 0,5,

e = ≥ 0 bis 1 (bzw. ≥ 0 bis 0,5) und

30 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

bei dem man aus den zur Herstellung der Multimetallocidmasse M benötigten Ausgangsverbindungen der in der Multimetallocidmasse M enthaltenen elementaren Konstituenten in einem Lösungsmittel kontinuierlich eine Gemischlösung erzeugt, die Gemischlösung kontinuierlich einer Trockenvorrichtung zur Entfernung des Lösungsmittels zuführt und den dabei anfallenden Feststoff bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt, wobei die thermische Behandlung eine Calcination bei 200 bis 1200°C um-

fasst, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man aus den zur Herstellung der Multimetallocidmasse M benötigten Ausgangsverbindungen der in der Multimetallocidmasse M enthaltenen elementaren Konstituenten zunächst wenigstens zwei räumlich getrennte, jeweils Teilmengen der benötigten Ausgangsverbindungen gelöst ent-

- 5 haltende, Teillösungen herstellt, aus den wenigstens zwei Teillösungen wenigstens zwei Teillösungsströme erzeugt, die wenigstens zwei Teillösungsströme zu einem Gesamtlösungsstrom zusammenführt, den Gesamtlösungsstrom durch eine Mischzone führt in der sich ein die Gesamtmenge der benötigten Ausgangsverbindungen gelöst enthaltender Gemischlösungsstrom ausbildet, den Gemischlösungsstrom entweder 10 bereits in der Mischzone zu feinteiligen Tröpfchen zerteilt oder den Gemischlösungsstrom aus der Mischzone herausführt und dann in feinteilige Tröpfchen zerteilt, die feinteiligen Gemischlösungströpfchen durch Kontakt mit heißem Gas trocknet und den dabei anfallenden Feststoff bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt, wobei die thermische Behandlung eine Calcination bei 200 bis 1200°C umfasst.

15

Im Unterschied zum Gesamtlösungsstrom weist der Gemischlösungsstrom eine im wesentlichen homogene Zusammensetzung auf.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der erfindungsgemäßen und der in der

- 20 JP-A 7-315842 wunschgemäß angedachten Verfahrensweise besteht darin, dass gemäß der JP-A 7-315842 nicht unmittelbar ein Gemischlösungsstrom sondern zunächst nur eine Gemischlösung erzeugt würde, die dann erst mittels einer Pumpe in einen Gemischlösungsstrom überführt und zur Trocknung transportiert würde.

- 25 Es ist jedoch erfindungsgemäß von Vorteil, bereits die jeweils Teilmengen der benötigten Ausgangsverbindungen gelöst enthaltenden Teillösungen in Teillösungsströme zu überführen und erfindungsgemäß in einen Gemischlösungsstrom zu wandeln. Hintergrund dieser Vorteilhaftigkeit bildet u.a. der Sachverhalt, dass es praktisch immer möglich ist, aus Teilmengen der zur Herstellung der Multimetallocidmassen M benötigten 30 Ausgangsverbindungen stabile Teillösungen herzustellen, wohingegen die die Gesamtmenge der zur Herstellung der Multimetallocidmasse M benötigten Ausgangsverbindungen enthaltende Gemischlösung selbst im Zustand hoher Verdünnung normalerweise thermodynamisch instabil ist und früher oder später schwerlösliche Mischverbindungen ausbildet, die sich bis zum Erreichen ihrer Löslichkeitsgrenze als Feststoff abscheiden. D.h., die Teillösungen können beim erfindungsgemäßen Verfahren in beliebiger Ansatzmenge diskontinuierlich vorab hergestellt und nachfolgend kontinuierlich in die entsprechenden Teillösungsströme bzw. in den Gemischlösungsstrom überführt werden. Selbstredend können beim erfindungsgemäßen Verfahren aber auch 35 bereits die Teillösungen kontinuierlich erzeugt werden.

40

Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetallocidmasse M kommen für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstverständlich können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxi-

- 5 de der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden. Neben den Oxiden und/oder Hydroxiden kommen als Quellen der elementaren Konstituenten für das erfindungsgemäße Verfahren vor allem Salze von organischen und/oder anorganischen Säuren in Betracht. Beispielhaft genannt seien Halogenide wie z.B. Chloride, Formiate, Acetate, Oxalate, Carbonate, Nitrate, Sulfate und Sulfite.

10

Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybattetrahydronat und Molybdähalogene wie Molybdänchlorid. Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Aus-

15

gangsverbindungen für das Element V sind z.B. Vanadiumoxysulfathydrat, Vanadylacetat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadyloxalat, Vanadylsulfat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid (V_2O_5), Vanadinhalogene wie Vanadintetrachlorid (VCl_4) und Vanadinoxyhalogenide wie $VOCl_3$. Dabei können als Vanadinausgangsver-

bindungen auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

20

Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie $TeCl_2$, aber auch Tellursäuren wie Orthotellursäure H_6TeO_6 .

25

Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z.B. Nioboxide wie Niobpentoxid (Nb_2O_5), Nioboxidhalogenide wie $NbOCl_3$, Niobhalogenide wie $NbCl_5$, aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z.B. Oxalate, Citrate, Tartrate und Alkoholate bzw. deren Ammoniumsalze wie z.B. Niobammoniumcitrat, Niobammoniumoxalat, Niobammoniumtartrat etc.. Selbstverständlich kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

Bezüglich aller anderen möglichen Elemente (insbesondere des Pb, Ni, Cu, Co, Fe, Bi und Pd sowie der Alkali- und Erdalkalimetalle) kommen als geeignete Ausgangsver-

35

bindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z.B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden auch hier als Ausgangsverbindungen Ammoniumsalze eingesetzt.

Ferner kommen als Ausgangsverbindungen auch Polyanionen vom Anderson-Typ in Betracht, wie sie z.B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson-Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp. 401 bis 404.

5

Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z.B. solche vom Dawson- oder Keggin-Typ.

10 Selbstredend können zur Herstellung der erfindungsgemäß benötigten Teillösungen auch komplexbildende Mittel mitverwendet werden, die sich bei der thermischen Behandlung des getrockneten Feststoffs verflüchtigen und/oder zersetzen (z.B. Komplexbierung als Oxalat, Citrat und/oder Acetylacetonat).

15 Ferner kann auch der saure bzw. basische Charakter der Teillösungen durch Zusatz organischer und/oder anorganischer Säuren bzw. Basen gezielt verändert werden, um das Löslichkeitsverhalten gezielt zu beeinflussen. Als weiterer Parameter kann die Temperatur bei der Herstellung der Teillösungen erhöht oder erniedrigt werden, je nachdem, was sich auf die Löslichkeit vorteilhaft auswirkt (lässt sich in wenigen Versuchen ermitteln).

20

Erfindungsgemäß bevorzugt wird als Lösungsmittel ein wässriges Lösungsmittel oder nur Wasser verwendet. Prinzipiell kommen aber auch Alkohole wie Methanol und Ethanol sowie organische und/oder anorganische Säuren, z.B. Essigsäure, in Betracht. Natürlich können auch Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere wässrige Gemische.

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäß herzustellenden Gemischlösung kann variieren. Angegeben als Gesamtgehalt der in der jeweiligen Gemischlösung enthaltenen Metalle beträgt er beim erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise wenigstens

30 0,01 Gew.-%, häufig wenigstens 0,1 Gew.-%, meist wenigstens 1 Gew.-%, oft wenigstens 5 Gew.-%, und wenn möglich wenigstens 10 Gew.-%. In der Regel wird besagter Feststoffgehalt 30 Gew.-% nicht überschreiten. Vielfach beträgt er höchstens 25 Gew.-% oder höchstens 20 Gew.-% (die Angabe in Gew.-% bezieht sich in allen Fällen auf das Gewicht der jeweiligen Gemischlösung (bzw. des jeweiligen Gemischlösungsstromes)). In entsprechender Weise wie der Feststoffgehalt der Gemischlösungen kann auch der entsprechende Feststoffgehalt der Teillösungen variieren. D.h., die vorgenannten quantitativen Angaben besitzen auch für die Teillösungen Gültigkeit. Insbesondere gelten die vorgenannten Feststoffgehalte für wässrige Teillösungen bzw. Gemischlösungen. Während der wie vorstehend definierte Feststoffgehalt bezüglich der 40 Gemischlösung in der Regel die 30 Gew.-%-Grenze nicht überschreiten wird, sind be-

züglich der Teillösungen (wässrige und nicht wässrige) durchaus entsprechende Feststoffgehalte bis zu 50 Gew.-% und mehr möglich. Hinsichtlich der Gemischlösung werden so hohe Feststoffgehalte einer Teillösung normalerweise durch wenigstens eine an der Gemischlösung beteiligte Teillösung mit geringerem Feststoffgehalt kompensiert.

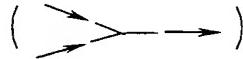
- 5 Selbstverständlich können für erfindungsgemäß zusammenzuführende Teillösungen auch unterschiedliche Lösungsmittel verwendet werden (z.B. für eine Teillösung Wasser und für eine andere Teillösung Methanol oder Ethanol oder alkoholische wässrige Gemische).
- 10 In entsprechender Weise kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur der zu einem Gesamtlösungsstrom zusammenzuführenden Teillösungsströme gleich oder unterschiedlich sein. Im Normalfall wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur eines Teillösungsstromes (insbesondere eines wässrigen) $\geq 0^{\circ}\text{C}$ und $\leq 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\geq 5^{\circ}\text{C}$ und $\leq 80^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 10^{\circ}\text{C}$ und $\leq 60^{\circ}\text{C}$, ganz besonders bevorzugt $\geq 15^{\circ}\text{C}$ und $\leq 40^{\circ}\text{C}$, und anwendungstechnisch zweckmäßig 20°C bis 30°C betragen.

Die Förderung der Teillösungsströme kann beim erfindungsgemäßen Verfahren unter Normaldruck, unter erhöhtem Druck oder mit gemindertem Druck erfolgen.

- 15
- 20 Ganz generell soll in dieser Schrift unter dem Begriff Lösung ein System verstanden werden, das flüssig, optisch transparent und (abgesehen von gegebenenfalls zugesetzten festen Verdünnungsmitteln) frei von Feststoffen, Niederschlägen ist.
- 25 Die Anzahl der Teillösungsströme muß beim erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens zwei betragen. Sie kann jedoch drei, vier, fünf, oder sechs, sieben, acht oder neun, oder zehn betragen. Vorteilhaft beträgt die Anzahl der Teillösungsströme beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht mehr als fünf.
- 30 Welche Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetallocidmasse M eine geeignete, in einer Teillösung zu lösende Teilmenge der insgesamt zur Herstellung der Multimetallocidmasse M benötigten Ausgangsverbindungen bilden, ist von Fall zu Fall zu entscheiden und kann vom Fachmann mittels weniger Vorversuche ermittelt werden.
- 35 Enthält die Multimetallocidmasse M das Element Nb, ist es für das erfindungsgemäße Verfahren häufig zweckmäßig, dieses Element in einer eigenen Teillösung zu lösen. Hingegen bereitet es normalerweise keine Schwierigkeiten, die Elemente Mo, V und Te nebeneinander in einer einzigen Teillösung zu lösen.

- Die erfindungsgemäß erforderliche Zusammenführung der wenigstens zwei Teillösungsströme kann z.B. so erfolgen, dass man aus wenigstens zwei, die wenigstens zwei Teillösungen enthaltenden Vorratsgefäßen mittels einer entsprechenden Anzahl von Pumpen die stehenden Teillösungen zunächst in räumlich getrennt kontinuierlich strömende Teillösungsströme wandelt, die in separaten Leitungen (im einfachsten Fall Schläuche oder Rohre) geführt werden.
- 5

- Im einfachsten Fall werden die wenigstens zwei Teillösungsströme dann auf die beiden Eingänge eines sogenannten T-Stücks geführt (bevorzugt verzweigen sich die Zuführungen im Zugangsstück des T-Stücks). Im Inneren des T-Stückes treffen die beiden Teillösungsströme zusammen und strömen gemeinsam als ein Gesamtlösungsstrom in das Abgangsstück des T-Stücks, über das der Gesamtlösungsstrom aus dem T-Stück weggeführt wird
- 10



15

Nach dem Zusammentreffen der beiden Teillösungsströme erfolgt bei deren Weiterführung als Gesamtlösungsstrom deren im wesentlichen homogene Vermischung, die z.B. vorwiegend durch bei deren Zusammenführen erzeugte Turbulenzen verursacht sein kann.

20

Im Abgangsstück kann aber z.B. zusätzlich ein statischer (z.B. ein solcher vom Typ SMXS der Firma Sulzer Chemtech, D-61239 Ober-Mörlen-Ziegenberg) und/oder ein dynamischer Mischer integriert sein, den der Gesamtlösungsstrom durchströmt und als im wesentlichen homogener Gemischlösungsstrom verlässt. Prinzipiell handelt es sich bei statischen bzw. dynamischen Mischern um Räume, die stehende oder sich bewegende Hindernisse enthalten, die so auf die Strömung des Gemischlösungsstromes einwirken, dass in selbigem Turbulenzen erzeugt werden, die die Vermischung zu einem Gemischlösungsstrom bewirken (unter dem Begriff „statischer Mischer“ sind solche zu verstehen, die feststehende Mischeinrichtungen wie z.B. Strömungsstifte enthalten, an denen die zu vermischenden Materialien vorbeiströmen und sich durch Verwirbelung und andere Störungen miteinander mischen; unter dem Begriff „dynamische Mischer“ sind solche zu verstehen, die aktive Mischeinrichtungen, z.B. in Form von rotierenden Mischflügeln, enthalten; bei ihnen werden die zu vermischenden Materialien durch aktiven Transport miteinander vermischt).

25

30

In der Praxis hat es sich bewährt, die Vermischung in der Mischzone durch Einwirkung von Ultraschall zusätzlich zu unterstützen oder ausschließlich zu bewirken. Dazu kann z.B. eine stabförmige Ultraschallsonde in die Mischzone eingeführt werden.

35

Selbstverständlich kann die Anzahl der Eingänge des „T-Stücks“ bei der vorgenannten beispielhaften Ausführungsform des erfindungsgemäß Verfahrens auch mehr als zwei betragen, ohne am Grundprinzip der Verfahrensweise etwas zu ändern.

- 5 Der wie beschrieben erzeugte Gemischlösungsstrom kann dann unmittelbar und auf kürzestem Weg in den Zerstäuberkopf eines Sprühtrockners (z.B. ein Niro Atomizer vom Typ Minor Hi-Tec der Fa. Niro, Kopenhagen, DK) geführt und in feinteilige Tröpfchen zerteilt werden, die durch Kontakt mit heißem Gas (z.B. Luft oder Stickstoff oder Gemische aus Luft und Stickstoff oder Edelgase oder Kohlenoxide) getrocknet werden.
 - 10 Die Eintrittstemperatur des heißen Gases kann im Fall des vorgenannten Sprühtrockners beim erfindungsgemäß Verfahren z.B. 200 bis 400°C, bevorzugt 310 bis 330°C betragen. Die Austrittstemperatur des Trockengases sollte erfindungsgemäß 100 bis 200°C, bevorzugt 105 bis 115°C betragen. Im Sprühtrockner können die zerstäubte Gemischlösung und das heiße Trockengas im Gleichstrom oder im Gegenstrom geführt werden. Die beim Zerstäuben resultierende Tröpfchengröße beträgt üblicherweise 5 bis 1000 µm, häufig 10 bis 100 µm. Die Trocknungsdauer solcher Tröpfchen liegt in konventionellen Sprühtrocknern unterhalb einer Sekunde. Prinzipiell kann die Sprühtrocknung beim erfindungsgemäß Verfahren auch wie in der EP-A 603836 beschrieben ausgeführt werden.
 - 20
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40
- Die Zerstäubung der Gesamtlösung kann beim erfindungsgemäß Verfahren sowohl mittels Düsen (z.B. mittels Kreiselkraftdüsen), mittels Gasdruckversprüher oder mittels Sprühscheiben bzw. Sprühkörben (teilweise auch „rotierende Düsen“ genannt) erfolgen. Sprühscheiben und Sprühkörbe sind erfindungsgemäß bevorzugt. Sie benötigen zwar im Vergleich zu anderen Düsen einen größeren technischen Aufwand bei höherem Energiebedarf. Sie sind dafür aber unempfindlicher gegenüber sich gegebenenfalls ausbildenden Feststoffteilchen. Die Gesamtlösung läuft bei ihnen in der Regel drucklos der Scheiben- oder Korbmitte zu, verteilt sich und sprüht als Hohlkegel vom glatten Scheibenrand oder vom gelochten Korbrand ab.
- Die Teillösungsströme können beim erfindungsgemäß Verfahren aber auch unmittelbar einem dynamischen Mischer, wie ihn die DE-A 10043489 beschreibt, Mikrovermisichern gemäß der DE-A 10041823 oder Mischdüsen gemäß der DE-A 19958355 zugeführt und in diesen erfindungsgemäß vermischt werden. Als solche Mischdüsen können für das erfindungsgemäß Verfahren sowohl Glattstrahldüsen, Levodüsen, Boschdüsen oder Strahldispersatoren verwendet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Mischdüsen, die sowohl die Zusammenführung der Teillösungsströme und ihre Vermischung als auch die Zerteilung des resultierenden Gemischstromes bewerkstelligen. Die zerstäubte Gesamtlösung kann dann wie in einem Sprühtrockner mittels heißen Gasen im Gleich- oder im Gegenstrom getrocknet wer-

den. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise fußt auf der Herstellung stabiler Teillösungen, die kontinuierlich erst in Strömung befindlich zusammengeführt und vermischt werden, wodurch unmittelbar und mit minimalem Zeitaufwand ein Gemischlösungsstrom erzeugt wird, der mit enger Verweilzeitverteilung ohne Zeitverlust sprühgetrocknet werden kann.

In der Regel beansprucht das erfindungsgemäße Verfahren vom Zeitpunkt des Beginns des Zusammenführens der wenigstens zwei Teillösungsströme zu einem Gesamtlösungsstrom bis zur vollendeten Zerteilung (Zerstäubung) des Gemischlösungsstromes normalerweise weniger als zwei Minuten, bevorzugt weniger als eine Minute, ganz besonders bevorzugt weniger als dreißig Sekunden und anwendungstechnisch zweckmäßig weniger als zwanzig bzw. weniger als zehn Sekunden. Bei Anwendung der Mikrovermischer gemäß der DE-A 10041823 kann dieser Zeitaufwand sogar unter fünf Sekunden und in günstigen Fällen sogar bei Werten $\leq 2\text{sec}$. bzw. $\leq 1\text{sec}$. liegen.

15

Diese Zeiträume sind normalerweise ausreichend, um zu gewährleisten, dass eine Feststoffbildung innerhalb der Gemischlösung vorab deren vollendeter Zerstäubung unterbleibt.

20 Vorab der thermischen Behandlung des beim erfindungsgemäßen Verfahrens im Rahmen der Trocknung des zerstäubten (zerteilten) Gemischlösungsstroms anfallenden Feststoffs kann dieser zunächst gegebenenfalls tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,05 bis 3 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und dann erst thermisch behandelt werden. Nach der thermischen Behandlung kann die Tablettierung durch Mahlen oder Versplitten wieder aufgehoben werden.

Die thermische Behandlung kann wie in den Schriften DE-A 19835247, EP-A 529853, EP-A 603836, EP-A 608838, EP-A 895809, DE-A 19835247, EP-A 962253, EP-A 1080784, EP-A 1090684, EP-A 1123738, EP-A 1192987, EP-A 1192986,

30 EP-A 1192982, EP-A 1192983 und EP-A 1192988 beschrieben erfolgen.

35 Die thermische Behandlung (Calcination) bei Temperaturen von 200 bis 1200°C, bzw. 300 bis 650°C, oder 400 bis 600°C kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an molekularem Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die thermische Behandlung jedoch unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter 40 Vakuum oder unter Überdruck erfolgen. Überwiegend wird die Temperatur bei der

thermischen Behandlung 650°C nicht überschreiten. Insbesondere dann, wenn die Multimetallocidmasse M das Element Cs und/oder andere Alkali- bzw. Erdalkalimetalle enthält, können jedoch höhere Temperaturen vorteilhaft sein.

- 5 Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen. Höhere Temperaturen korrelieren mit kürzeren Behandlungsdauern und umgekehrt.
- 10 Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft) bei einer Temperatur von 100 bis 400°C bzw. 200 bis 300°C (= Vorzersetzungsschritt). Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 300 bis 650°C, bzw. 400 bis 600°C oder 450 bis 600°C fortgesetzt.

15

Die wie beschrieben erhältlichen Multimetallocidmassen M können als solche (d.h., als Pulver oder als Splitt) oder auch zu Formkörpern geformt als katalytische Aktivmassen für die eingangs dieser Schrift beschriebenen partiellen Gasphasenoxidationen und/oder -ammonoxidationen von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bzw. niederen Aldehyden eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein. Die Formgebung kann z.B. durch Extrudieren oder Tablettieren im Fall von Vollkatalysatoren oder durch Aufbringen auf einen Trägerkörper (Herstellung von Schalenkatalysatoren) erfolgen, wie es in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 bzw. DE-A 10051419 beschrieben wird.

25

Die im Fall von Schalenkatalysatoren für die erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen M zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D.h., sie greifen in den Ablauf der partiellen katalytischen Gasphasenoxidation bzw. -ammonoxidation des Kohlenwasserstoffs (z.B. Propan und/oder Propen zu Acrylsäure) oder Aldehyds, die durch die erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen M katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein.

35

Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit (vorzugsweise Steatit der Fa. CeramTec (DE) vom Typ C-220, bzw. bevorzugt mit geringem in Wasser löslichem Alkal Gehalt), Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rauh sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauhigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgebrachten Aktivmassenschale bedingt.

- 5 Häufig liegt die Oberflächenrauhigkeit R_z des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200 μm , oft im Bereich von 20 bis 100 μm (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).
- 10 Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen $\leq 1 \text{ Vol.-\%}$).

Die Dicke der in den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000 μm . Sie kann aber auch 50 bis 700 μm , 100 bis 600 μm oder 150 bis 400 μm betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 500 μm , 100 bis 500 μm oder 150 bis 300 μm .

- 20 Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längstausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).
- 30

- Die Herstellung der Schalenkatalysatoren kann in einfacherster Weise so erfolgen, dass man erfindungsgemäße Multimetallocidmassen M vorgibtet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfacherster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Multimetallocidmasse M eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc..

Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Multimetallocidmasse M der allgemeinen Formel (I) wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis

- 5 500 µm eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50 % der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 µm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längstausdehnung oberhalb von 50 µm weniger als 10 % beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längstausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die
 10 Partikelgrößenverteilung wie folgt beschaffen:

D (µm)	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
y	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

D (µm)	48	64	96	128
x	2,1	2	0	0
y	97,9	98	100	100

Dabei sind:

15

D = Durchmesser des Partikels,

x = der prozentuale Anteil der Partikel, deren Durchmesser $\geq D$ ist;
und

y = der prozentuale Anteil der Partikel, deren Durchmesser $< D$ ist.

20

Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 2909671, sowie des in der DE-A 10051419 offenbarten Verfahrensprinzips. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der

25

Regel $\geq 0^\circ$ und $\leq 90^\circ$, meist $\geq 30^\circ$ und $\leq 90^\circ$; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittelachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehsteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosierzvorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosierzvorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z.B. eine mit Druckluft betriebene

30

- Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprührt und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen
- 5 (z.B. über eine Schüttelrinne oder eine Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylinder- oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.
- 10 Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der
- 15 Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.

- Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie N₂ oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende
- 20 Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

- Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als solche visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägeroberfläche zu feucht, agglomiert die feinteilige katalytisch aktive
- 25 Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der DE-A 2909671 und in der DE-A 10051419.

- Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig 150°C) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trockenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor erfolgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur lie-

gen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der

- 5 Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.

20

Als Geometrien (sowohl für Vollkatalysatoren als auch für Schalenkatalysatoren) kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längstausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis

10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr

25

Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außen-durchmesser x Länge x Innendurchmesser). Selbstredend kommen für die Geometrie der Multimetalloxidaktivmassen M auch all jene der DE-A 10101695 in Betracht.

30 Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen M (sowie der im weiteren Verlauf dieser Anmeldung diskutierten Multimetalloxidmassen M', M'')

35

beträgt vielfach 1 bis 40 m²/g, oft 11 bzw. 12 bis 40 m²/g und häufig 15 bzw. 20 bis 40 bzw. 30 m²/g (bestimmt nach der BET Methode, Stickstoff).

Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient a der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, unabhängig von den Vorzugsbereichen

für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetallocidmassen M, 0,05 bis 0,6, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 oder bis 0,5.

5 Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetallocidmassen M beträgt der stöchiometrische Koeffizient b bevorzugt > 0 bzw. 0,01 bis 1, und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder bis 0,4.

10 Der stöchiometrische Koeffizient c der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M beträgt, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetallocidmassen M vorteilhaft 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder bis 0,4. Ein ganz besonders bevorzugter Bereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c, der, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, mit allen anderen Vorzugsbereichen in dieser

15 Schrift kombinierbar ist, ist der Bereich 0,05 bis 0,2.

Bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient d der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetallocidmassen M, 0,00005 bzw. 0,0005 bis 20 0,5, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5, häufig 0,002 bis 0,3 und oft 0,005 bzw. 0,01 bis 0,1.

Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimetallocidmassen M, kann der Koeffizient e auch ≥ 0 bis 0,5 betragen.

25 Besonders günstig sind erfindungsgemäß erhältliche Multimetallocidmassen M, deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

30 a = 0,05 bis 0,6;
b = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);
c = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);
d = 0,0005 bis 0,5 (bzw. 0,001 bis 0,3); und
e = ≥ 0 bis 0,5.

35 Ganz besonders günstig sind erfindungsgemäß erhältliche Multimetallocidmassen M, deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

40 a = 0,1 bis 0,6;

- b = 0,1 bis 0,5;
c = 0,1 bis 0,5;
d = 0,001 bis 0,5, bzw. 0,002 bis 0,3, bzw. 0,005 bis 0,1; und
e = ≥ 0 bis 0,2.

5

M¹ ist bevorzugt Te.

Alles Vorgenannte gilt vor allem dann, wenn M² wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und/oder Ta und ganz besonders bevorzugt dann, wenn M² zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge, bzw. zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.

Es gilt vor allem aber auch, unabhängig von der Bedeutung von M², dann, wenn M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Fe, Ni, Co, Pd, Ag, Au, Pb und Ga oder wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Fe und Pd ist.

15

Alles Vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M² wenigstens zu 50 mol-% seiner Gesamtmenge, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Fe, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.

20

Alles Vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M² wenigstens zu 50 mol-%, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und M³ wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Fe und Pd ist.

25

Ganz besonders bevorzugt gelten alle Aussagen hinsichtlich der stöchiometrischen Koeffizienten dann, wenn M¹ = Te, M² = Nb und M³ = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Fe und Pd.

30

Günstige Multimetallocidmassen M sind jene (insbesondere alle Vorgenannten) mit e = 0. Ist e > 0, ist M⁴ vorzugsweise Cs. Bevorzugt ist M² dann Bi.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien sind jene in dieser Schrift, die für die Multimetallocidmassen der Stöchiometrie (I) im zitierten Stand der Technik offenbart sind.

35

Erfindungsgemäß bevorzugt sind ferner Multimetallocidmassen M, deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkel (2θ) $22 \pm 0,5^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,5^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,5^\circ$ (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
- die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- 10
- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt.

Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen
15 sich auf ein unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall (2θ): $0,02^\circ$, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr; die
20 Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, der DE-A 10122027, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition; das gleiche gilt für die Definition der Halbwertsbreite.

25 Erfindungsgemäß bevorzugt gilt $0,67 \leq R \leq 0,75$ und ganz besonders bevorzugt gilt $R = 0,69$ bis $0,75$ bzw. $R = 0,71$ bis $0,74$, bzw. $R = 0,72$.

Neben den Beugungsreflexen h , i und k enthält das Röntgendiffraktogramm von erfindungsgemäß bevorzugten Multimetallocidmassen M in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2θ) liegen:

- 30
- 9,0 $\pm 0,4^\circ$ (l),
 - 6,7 $\pm 0,4^\circ$ (o) und
 - 35 7,9 $\pm 0,4^\circ$ (p).

Günstig ist es ferner, wenn das Röntgendiffraktogramm zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkt beim Beugungswinkel (2θ) = $45,2 \pm 0,4^\circ$ (q) liegt.

Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von günstigen Multimetalloxidmassen M auch noch die Reflexe $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m) und $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n) (Scheitelpunktlagen).

Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:

- i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;
- l: 1 bis 30;
- 10 m: 1 bis 40;
- o: 1 bis 30;
- p: 1 bis 30 und
- q: 5 bis 60.

15 Enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel $\leq 1^\circ$. Besonders vorteilhaft sind erfindungsgemäß erhältliche Multimetalloxidmassen M, deren Röntgendiffraktogramm zusätzlich zu den vorgenannten Merkmalen (einzelne oder zusammen) keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ aufweisen.
20

Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition.

25 Genügen die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M nicht unmittelbar dem vorgenannten vorteilhaften Anforderungsprofil, so lässt sich dieses in der Regel dadurch erzeugen, dass man die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, wie z.B. in der DE-A 10254279 beschrieben, mit geeigneten Flüssigkeiten wäscht.
30 Als solche Flüssigkeiten kommen z.B. organische Säuren oder deren wässrige Lösungen (z.B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure) sowie anorganische Säuren und deren wässrige Lösungen (z.B. Salpetersäure oder Tellursäure) aber auch Alkohole oder Wasserstoffperoxid und deren wässrige Lösungen in Betracht. Selbstverständlich können zum Waschen auch Mischungen der vorgenannten Waschflüssigkeiten eingesetzt werden. Des Weiteren offenbart auch die
35 JP-A 7-232071 ein geeignetes Waschverfahren.

Beim Waschen verbleiben Multimetalloxidmassen M', deren Stöchiometrie in der Regel ebenfalls der allgemeinen Formel (I) entspricht und die in gleicher Weise als katalytische Aktivmassen eingesetzt werden können wie die Multimetalloxidmassen M. In der
40

Regel weisen die Multimetallocidmassen M' ein wie beschrieben vorteilhaftes Röntgendiffraktogramm auf.

Günstige Multimetallocidmassen (die wie Multimetallocidmassen M oder Multimetallocidmassen M' verwendbar sind) sind aber auch Multimetallocidmassen M'', die man aus erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M bzw. daraus erhältlichen Multimetallocidmassen M', deren stöchiometrischer Koeffizient d jeweils = 0 oder < 0,5 ist, z.B. dadurch erzeugen kann, dass man sie mit Lösungen (z.B. wässrigen) von Elementen M³ tränkt (z.B. durch Besprühen), nachfolgend trocknet (eventuell bei Temperaturen ≤ 100°C) und anschließend wie die Vorläufermassen der Multimetallocidmassen M thermisch behandelt (bevorzugt im Inertgasstrom; auf eine Vorzersetzung an Luft wird vorzugsweise verzichtet). Die Stöchiometrie der resultierenden Massen M'' wird mit Vorteil entsprechend der allgemeinen Formel I für die Multimetallocidmassen M gewählt. Die Verwendung von wässrigen Carbonat-, Hydrogencarbonat-, Nitrat- und/oder Halogenidlösungen von Elementen M³ und/oder die Verwendung von wässrigen Lösungen in denen die Elemente M³ mit organischen Verbindungen (z.B. Acetate oder Acetylacetone) komplexiert vorliegen ist für diese Herstellvariante besonders vorteilhaft. Die Dotierung von Multimetallocidmassen M bzw. M' mit d = 0 bzw. < 0,5, kann aber auch wie in der EP-A 1266688 beschrieben durchgeführt werden (Gasphasenabscheidung).

Selbstredend können die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, im wesentlichen nur verdünnend wirkenden Materialien, wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Nioboxid verdünnter Form als katalytische Aktivmassen eingesetzt werden.

Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnis betragen z.B. 6 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann vor und/oder nach der Calcination, in der Regel sogar vor der Trocknung erfolgen. Sie können sogar bereits in wenigstens einer Teillösung eingearbeitet sein.

Erfolgt die Einarbeitung vor der Trocknung bzw. vor der Calcination, muss der Verdünner so gewählt werden, dass er im fluiden Medium bzw. bei der Calcination im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z.B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

Bei einer Einarbeitung der verdünnenden Materialien (z.B. in Form ihrer Sole) in wenigstens einer Teillösung, bezieht sich der Begriff Lösung in dieser Schrift auf das Ge-

samtsystem abzüglich des zugesetzten verdünnend wirkenden Materials, da dieses normalerweise ein feinteiliger unlöslicher inerter Feststoff ist.

- Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M sowie die Massen M' und M'' eignen sich als solche oder in wie eben beschrieben verdünnter Form als Aktivmassen für heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidationen (einschließlich Oxydehydrierungen) und/oder -ammoxidationen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie von Aldehyden.
- 10 Solche gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind insbesondere Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, n-Butan, iso-Butan und iso-Buten. Zielprodukte sind dabei vor allem Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methacrylnitril. Sie eignen sich aber auch für die heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation und/oder -ammoxidation von Verbindungen wie Acrolein und Methacrolein.

15 Aber auch Ethylen, Propylen und Essigsäure können Zielprodukt sein.

- Unter einer vollständigen Oxidation des Kohlenwasserstoffs wird in dieser Schrift verstanden, dass der im Kohlenwasserstoff insgesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs (CO, CO₂) umgewandelt wird.

- 20 Alle davon verschiedenen Umsetzungen des Kohlenwasserstoffs unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden in dieser Schrift mit dem Begriff der Parti-
25 aloxidation subsummiert. Die zusätzliche reaktive Einwirkung von Ammoniak kennzeichnet die partielle Ammoxidation.

- 30 Bevorzugt eignen sich die gemäß dieser Schrift erhältlichen Multimetalloxidmassen M, M' und M'' als katalytische Aktivmassen für die Umsetzung von Propan zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propan zu Acrylsäure und/oder Acrylnitril, von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure, von Propylen zu Acrylnitril, von iso-Butan zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure, von iso-Butan zu Methacrylsäure und/oder Methacrylnitril, von Ethan zu Ethylen, von Ethan zu Essigsäure und von Ethylen zu Essigsäure.
- 35 Die Durchführung solcher partiellen Oxidationen und/oder Ammoxidationen (durch in an sich bekannter Weise zu steuernde Wahl des Gehaltes an Ammoniak im Reaktionsgasgemisch kann die Reaktion im wesentlichen ausschließlich als partielle Oxidation, oder ausschließlich als partielle Ammoxidation, oder als Überlagerung beider Reaktionen gestaltet werden; vgl. z.B. WO 98/22421) ist von den Multimetalloxidmassen der

allgemeinen Stöchiometrie I des Standes der Technik an sich bekannt und kann in völlig entsprechender Weise durchgeführt werden.

Wird als Kohlenwasserstoff Roh-Propan oder Roh-Propylen eingesetzt, ist dieses bevorzugt wie in der DE-A 10246119 bzw. DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 beschrieben zusammengesetzt. Ebenso wird bevorzugt wie dort beschrieben verfahren.

Eine mit Multimetalloxid-M (bzw. M' oder M'') -Aktivmasse-Katalysatoren durchzuführende partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure kann z.B. wie in der EP-A 608838, der WO 0029106, der JP-A 10-36311 und der EP-A 1192987 beschrieben durchgeführt werden.

Als Quelle für den benötigten molekularen Sauerstoff kann z.B. Luft, mit Sauerstoff angereicherte oder an Sauerstoff entreicherte Luft oder reiner Sauerstoff verwendet werden.

Ein solches Verfahren ist auch dann vorteilhaft, wenn das Reaktionsgasausgangsgemisch kein Edelgas, insbesondere kein Helium, als inertes Verdünnungsgas enthält. Im übrigen kann das Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und molekularem Sauerstoff selbstredend inerte Verdünnungsgase wie z.B. N₂, CO und CO₂ umfassen. Wasserdampf als Reaktionsgasmischbestandteil ist erfindungsgemäß vorteilhaft.

D.h., das Reaktionsgasausgangsgemisch, mit dem die erfindungsgemäß erhältliche Multimetalloxidaktivmasse M, M' oder M'' bei Reaktionstemperaturen von z.B. 200 bis 25 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C und Drücken von 1 bis 10 bar, bzw. 2 bis 5 bar zu belasten ist, kann z.B. nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,
44 bis 99 Vol.-% Luft und
30 0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasausgangsgemische.

Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasausgangsgemisches kommen in Betracht:

70 bis 95 Vol.-% Propan,
5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und
0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

Selbstredend wird bei einem solchen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein, CO₂, CO, H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muss.

Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure bekannt ist.

- 10 D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.
- 20 Das dabei resultierende wässrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

- 25 Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan, welches vorzugsweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt wird. Es kann dazu aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation teil- oder vollabgetrennt und anschließend in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag.

- 30 Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar. Als Nebenkomponente gebildetes Propen wird dabei, ebenso wie bei anderen Abtrennverfahren, in der Regel vom Propan nicht oder nicht vollständig abgetrennt und mit diesem im Kreis geführt. Dies gilt so auch im Fall von anderen homologen gesättigten und olefinischen Kohlenwasserstoffen. Vor allem gilt es ganz generell für erfindungsgemäße heterogen katalysierte partielle Oxidationen und/oder -ammonoxidationen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Dabei macht es sich vorteilhaft bemerkbar, dass die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, M' und M'' auch die partielle Oxidation und/oder -ammonoxidation des homologen olefinischen Kohlenwasserstoffs zum selben Zielprodukt heterogen zu katalysieren vermögen.

So kann mit den erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocidmassen M, M' oder M'' als Aktivmassen Acrylsäure durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff wie in der DE-A 10118814 bzw. 10 PCT/EP/02/04073 oder der JP-A 7-53448 beschrieben hergestellt werden.

D.h., eine einzige Reaktionszone A ist für die Durchführung des Verfahrens ausreichend. In dieser Reaktionszone befinden sich als katalytisch aktive Massen ausschließlich erfindungsgemäß erhältliche Multimetallocidmasse M, M' und/oder M'' – 15 Katalysatoren.

Dies ist ungewöhnlich, verläuft die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure doch ganz allgemein in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird üblicherweise Propen im wesentlichen zu Acrolein oxidiert und im zweiten Schritt wird üblicherweise im ersten Schritt gebildetes Acrolein zu 20 Acrylsäure oxidiert.

Konventionelle Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure setzen daher üblicherweise für jeden der beiden vorgenannten Oxidationschritte einen speziellen, auf den Oxidationsschritt maßgeschneiderten, Katalysatortyp ein.

D.h., die konventionellen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure arbeiten im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren 30 mit zwei Reaktionszonen.

Selbstredend kann sich beim Verfahren der Propenpartialoxidation in der einen Reaktionszone A nur ein oder aber auch mehr als ein erfindungsgemäß erhältlicher Multimetallocidmasse M, M' und/oder M'' – Katalysator befinden. Natürlich können die einzusetzenden Katalysatoren mit Inertmaterial verdünnt sein, wie es in dieser Schrift beispielweise auch als Trägermaterial empfohlen wurde.

Längs der einen Reaktionszone A kann beim Verfahren der Propenpartialoxidation nur eine oder aber auch eine sich längs der Reaktionszone A ändernde Temperatur eines

Wärmeträgers zur Temperierung der Reaktionszone A herrschen. Diese Temperaturänderung kann zunehmend oder abnehmend sein.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren der Propenpartialoxidation als Festbettreaktion 5 ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßiger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit dem Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.

10 Mehrere Temperaturzonen längs der Reaktionszone A können dann in einfacher Weise dadurch realisiert werden, dass längs der Kontaktrohre abschnittsweise mehr als ein Salzbad um die Kontaktrohre geführt wird.

15 Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reaktor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleich- oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist.

20 Die Reaktionstemperatur kann beim Verfahren der Propenpartialoxidation längs der gesamten Reaktionszone A 200° bis 500°C betragen. Üblicherweise wird sie 250 bis 450°C betragen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur 330 bis 420°C, besonders bevorzugt 350 bis 400°C betragen.

25 Der Arbeitsdruck kann beim Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl 1 bar, weniger als 1 bar oder mehr als 1 bar betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 5 bar.

30 An das für das Verfahren der Propenpartialoxidation zu verwendende Propen werden keine besonders hohen Ansprüche im Bezug auf seine Reinheit gestellt.

35 Als Propen kann für ein solches Verfahren, wie bereits gesagt und wie für alle ein- oder zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, z.B. Propen (auch Roh-Propen genannt) der nachfolgenden beiden Spezifikationen völlig problemlos verwendet werden:

a) Polymer grade Propylen:

$\geq 99,6$ gew.-%	Propen,
$\leq 0,4$ gew.-%	Propan,
≤ 300 gew.ppm	Ethan und/oder Methan,
≤ 5 gew.ppm	C ₄ -Kohlenwasserstoffe,
≤ 1 gew.ppm	Acetylen,
≤ 7 gew.ppm	Ethylen,
≤ 5 gew.ppm	Wasser,
≤ 2 gew.ppm	O ₂ ,
≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
≤ 5 gew.ppm	CO ₂ ,
≤ 5 gew.ppm	CO,
≤ 10 gew.ppm	Cyclopropan,
≤ 5 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
≤ 10 gew.ppm	C ₂₅ -Kohlenwasserstoffe und
≤ 10 gew.ppm	Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als Ni(CO) ₄).

b) Chemical grade Propylen:

≥ 94 gew.-%	Propen,
≤ 6 gew.-%	Propan,
$\leq 0,2$ gew.-%	Methan und/oder Ethan,
≤ 5 gew.ppm	Ethylen,
≤ 1 gew.ppm	Acetylen,
≤ 20 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
≤ 100 gew.ppm	Cyclopropan,
≤ 50 gew.ppm	Buten,
≤ 50 gew.ppm	Butadien,
≤ 200 gew.ppm	C ₄ -Kohlenwasserstoffe,
≤ 10 gew.ppm	C ₂₅ -Kohlenwasserstoffe,
≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
$\leq 0,1$ gew.ppm	Sulfide (berechnet als H ₂ S),
≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
$\leq 0,1$ gew.ppm	Chloride (berechnet als Cl ⁰) und
≤ 30 gew.ppm	Wasser.

Selbstverständlich können alle vorstehend genannten möglichen Begleiter des Propens jeweils aber auch in der zwei- bis zehnfachen der genannten individuellen Menge im Roh-Propen enthalten sein, ohne die Verwendbarkeit des Roh-Propens für das

- 5 Verfahren bzw. für die bekannten Verfahren der ein- oder zweistufigen heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, zu beeinträchtigen.

Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, dem Wasserdampf, den Kohlenoxiden oder dem molekularen Sauerstoff sowieso um Verbindungen handelt, die entweder als inerte Verdünnungsgase oder als Reaktionspartner in erhöhten Mengen bei den vorgenannten Verfahren am Reaktionsschehen teilnehmen. Normalerweise wird das Roh-Propen als solches mit Kreisgas,

10 Luft und/oder molekularem Sauerstoff und/oder verdünnter Luft und/oder Inertgas vermischt für das Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure eingesetzt.

Als Propenquelle kommt für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch Propen in Betracht, das im Rahmen eines vom erfindungsgemäßen Verfahren verschiedenen

- 20 Verfahrens als Nebenprodukt gebildet wird und z.B. bis zu 40 % seines Gewichts Propan enthält. Dabei kann dieses Propen zusätzlich noch von anderen, das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen nicht störenden, Begleitkomponenten begleitet werden.

- 25 Als Sauerstoffquelle kann für das Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauerstoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden.

Neben molekularem Sauerstoff und Propen enthält ein für das Verfahren der Propen-

- 30 partialoxidation zu verwendendes Reaktionsgasausgangsgemisch üblicherweise noch wenigstens ein Verdünnungsgas. Als solches kommen Stickstoff, Kohlenoxide, Edelgase und niedere Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan in Betracht (höhere, z.B. C₄-Kohlenwasserstoffe sollten gemieden werden). Häufig wird auch Wasserdampf als Verdünnungsgas verwendet. Vielfach bilden Mischungen aus vorgenannten Gasen das Verdünnungsgas für das Verfahren der partiellen Propenoxidation.

Vorteilhaft erfolgt die heterogen katalysierte Partialoxidation des Propens im Beisein von Propan.

In typischer Weise ist das Reaktionsgasausgangsgemisch für das Propenoxidations-Verfahren wie folgt zusammengesetzt (molare Verhältnisse):

Propen : Sauerstoff : H₂O : sonstige Verdünnungsgase

5 = 1 : (0,1 – 10) : (0 – 70) : (0 : 20).

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1 : (1 – 5) : (1 – 40) : (0 – 10).

Wird Propan als Verdünnungsgas verwendet, kann dieses, wie beschrieben, vorteilhaft teilweise ebenfalls zu Acrylsäure oxidiert werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch molekularen Stickstoff, CO, CO₂, Wasserdampf und Propan als Verdünnungsgas.

15 Das molare Verhältnis von Propan : Propen kann beim Propenoxidations-Verfahren folgende Werte annehmen: 0 bis 15, häufig 0 bis 10, vielfach 0 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3.

Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propen kann beim Verfahren der partiellen Propenoxidation z.B. 40 bis 250 NI/l•h betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 500 bis 15000 NI/l•h, vielfach im Bereich 20 600 bis 10000 NI/l•h, häufig 700 bis 5000 NI/l•h.

Selbstredend wird beim Verfahren der Propenpartialoxidation zu Acrylsäure ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propen Nebenkomponenten 25 wie Propan, Acrolein, CO₂, CO, H₂O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muss.

30 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten zweistufigen (in zwei Reaktionszonen durchgeführten) Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.

D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption 35 mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis 40 zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der

Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

Das dabei resultierende wässrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propen (und gegebenenfalls Propan). Dieses kann aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propen (und gegebenenfalls Propan) bevorzugt zu absorbieren vermag.

Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann das absorbierte Propen (und gegebenenfalls Propan) wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropenumsätze erzielbar. Wird Propen im Beisein von Propan partialoxidiert, werden Propen und Propan bevorzugt gemeinsam abgetrennt und rückgeführt.

In völlig entsprechender Weise lassen sich die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetallocide M, M' und/oder M'' als Katalysatoren für die Partialoxidation von iso-Butan und/oder iso-Buten zu Methacrylsäure einsetzen.

Ihre Verwendung für die Ammonoxidation von Propan und/oder Propen kann z.B. wie in der EP-A 529853, der DE-A 2351151, der JP-A 6-166668 und der JP-A 7-232071 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Ammonoxidation von n-Butan und/oder n-Buten kann wie in der JP-A 6-211767 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen, bzw. die Weiterreaktion zu Essigsäure, kann wie in der US-A 4250346 oder wie in der EP-B 261264 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure kann wie in der DE-A 10261186 beschrieben erfolgen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, M' und/oder M" können aber auch in andere Multimetalloxidmassen integriert werden (z.B. ihre feinteiligen Massen vermengen, gegebenenfalls verpressen und calcinieren, oder als Schlämme (vorzugsweise wässrig) vermengen, trocknen und calcinieren (z.B. wie es die EP-

- 5 A 529853 für Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I mit $d = 0$ beschreibt)). Bevorzugt wird wieder unter Inertgas calciniert.

Die dabei resultierenden Multimetalloxidmassen (nachfolgend Gesamtmasse genannt) enthalten bevorzugt ≥ 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 75 Gew.-%, und

- 10 ganz besonders bevorzugt ≥ 90 Gew.-% bzw. ≥ 95 Gew.-% an erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, M' und/oder M" und sind für die in dieser Schrift besprochenen Partialoxidationen und/oder -ammonoxidationen ebenfalls geeignet.

Bevorzugt enthalten auch die Gesamtmasse bei $2\theta = 50,0 \pm 3,0^\circ$ keine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage.

15

Enthält die Gesamtmasse bei $2\theta = 50,0 \pm 3,0^\circ$ eine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage, ist es günstig, wenn der Gewichtsanteil der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, M' und/oder M" ≥ 80 Gew.-%, oder ≥ 90 Gew.-%, oder ≥ 95 Gew.-% beträgt. Solche Gesamtmasse sind z.B. dadurch erhältlich, dass beim erfindungsgemäßen Herstellverfahren für die Multimetalloxidmassen M' nicht quantitativ ausgewaschen wird.

Die geometrische Formgebung erfolgt bei den Gesamtmasse in zweckmäßiger Weise wie für die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, M' und/oder M" beschrieben.

25

Die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, M' und/oder M" ist in ihrem vergleichsweise homogenen Aufbau begründet, der in der Regel verbesserte Aktivität und/oder Selektivität bei ihrer Verwendung als Aktivmassen für die in dieser Schrift genannten Partialoxidationen bzw. -ammonoxidationen bedingt.

Zum Zweck der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure werden die erfindungsgemäß erhältlichen Multimetalloxidmassen M, M'

35

und/oder M" und diese enthaltende Multimetalloxidmassen bzw. Katalysatoren bevorzugt wie in der DE-A 10122027 beschrieben in Betrieb genommen.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

- A) Herstellung eines Schalenkatalysators S1, der eine erfindungsgemäß erhaltene Multimetallocidmasse M trägt

Zur Herstellung einer Teillösung A wurden zunächst 4000 ml Wasser in einem Glasge-

5 fäß auf 80°C erhitzt. Darin wurden unter Aufrechterhaltung der 80°C und unter Röhren 706,2 g Ammoniumheptamolybdat der Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem MoO₃-Gehalt von 81,53 Gew.-% (= 4 mol Mo) aufgelöst. In die resultierende klare Lösung wurden ebenfalls bei 80°C 141,0 g Ammoniummetavanadat der Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem V₂O₅-Gehalt von 77,4 Gew.-% (= 1,2 mol V) eingerührt und aufgelöst. In die dabei resultierende klare Lösung wurden ebenfalls bei 80°C 211,28 g Te(OH)₆ der Fa. Fluka Chemie GmbH, Buchs (CH) mit einem Te(OH)₆-Gehalt von ≥ 99 % (= 0,92 mol Te) eingerührt und aufgelöst. Die resultierende rötliche Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und unter Röhren mit Wasser der Temperatur 25°C auf eine klare, transparente Teillösung A mit einem Gesamtvolumen von 4500 ml ergänzt.

15

Zur Herstellung einer Teillösung B wurden in 1000 ml Wasser, die auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt worden waren, 221,28 g Niobammoniumoxalat der Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem Nb-Gehalt von 20,1 Gew.-% (0,48 mol Nb) aufgelöst. Die dabei resultierende klare, transparente Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und mit Wasser, das ebenfalls eine Temperatur von 25°C aufwies, auf eine klare, transparente Teillösung B mit einem Gesamtvolumen von 1500 ml ergänzt.

20

Anschließend wurden die beiden stabilen wässrigen Lösungen A und B mittels zweier Labor-Dosierpumpen vom Typ ProMinent, Typ gamma g/4a, über zwei separate Kunststoffschläuche kontinuierlich in die beiden Eingangsstücke eines Y-förmigen so- genannten T-Stücks aus Kunststoff gepumpt. Die drei rohrförmigen Teilstücke des T-Stücks (2 Eingangsstücke und 1 Abgangsstück) wiesen jeweils einen Innendurchmesser von 5 mm und eine Länge von 38 mm auf. Die Lösung A wurde dabei als ein Volumenstrom von 1500 ml/h und die Lösung B als ein Volumenstrom von 500 ml/h gefördert. Im Inneren des T-Stücks wurden die beiden Lösungsströme A und B zu einem Gesamtlösungsstrom von 2000 ml/h zusammengeführt, der in das Abgangsstück des T-Stücks strömte. In diesem befand sich ein statischer Mischer vom Typ SMXS der Firma Sulzer Chemtech, Obermörlen-Ziegenberg (DE). Der Durchmesser des statischen Mischers betrug 4,8 mm, die Länge der Mischerstange betrug 35 mm. Das Ende des Abgangsstücks des T-Stücks war unmittelbar mit dem Zerstäuberkopf eines Sprühtrockners (Niro Atomizer, Typ Minor Hi-Tec der Fa. Niro, Kopenhagen (DK)) verbunden, der den zugeführten Gemischlösungsstrom zerstäubte (Tröpfchengröße ca. 30 µm). Innerhalb des Zerstäuberkopfes, der im Zentrum des an der Decke des Trockenturmes befestigten Heißluftverteilers angebracht war, floss der Gemischlösungsstrom durch eine 15 cm lange Verbindungsleitung mit einem Innendurchmesser von

25

30

35

40

6 mm direkt auf eine mit 30000 Umdrehungen pro Minute rotierende Zerstäuberscheibe (sogenannte Kanalscheibe). Der resultierende Sprühnebel wurde von einem Heißluftstrom (Gleichstrom, Eingangstemperatur 320°C, Ausgangstemperatur 105°C) getrocknet. Innerhalb von 3 h konnten die insgesamt 6000 ml an Gesamtlösungsstrom sprühgetrocknet werden.

- Aus dem Gesamtlösungsstrom von 2000 ml/h, dem Innendurchmesser des T-Abgangsstücks und der Länge der statischen Mischstrecke von 35 mm lässt sich eine Zeitdauer t^1 von ca. 1,2 Sekunden errechnen, innerhalb der die zusammengeführten Teillösungsströme A und B in einen im wesentlichen homogenen Gemischlösungsstrom überführt werden. Berücksichtigt man zusätzlich noch den Transport des Gemischlösungsstroms vom Ausgang des statischen Mischers durch die 15 cm lange Verbindungsleitung im Zerstäuberkopf mit einem Innendurchmesser von 6 mm zum Ort der Zerstäubung, so ergibt sich vom Zusammenführen der Lösungsströme A und B bis zur Zerstäubung ihres Gemischlösungsstromes eine Zeitdauer t^2 von weniger als neun Sekunden. Bezieht man eine Trocknungsduer von weniger als einer Sekunde mit ein, beträgt die Zeitdauer t^3 von der Zusammenführung bis zum trockenen Pulver weniger als zehn Sekunden. Entsprechend der Einwaagegestöchiometrie von Lösung A und Lösung B sowie den gewählten Teillösungsströmen (3:1) enthielt das resultierende Sprühpulver die Elemente Mo, V, Nb und Te im molaren stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Te}_{0,23}$ (wurde das Abgangstück des T-Stücks nicht direkt mit dem Zerstäuberkopf des Sprühtrockners verbunden, sondern statt dessen an das Ende des T-Abgangsstücks ein 15 cm langer, transparenter Kunststoffschlauch mit einem Innendurchmesser von 6 mm angeschlossen, durch den der Gemischlösungsstrom in ein darunter befindliches Auffanggefäß transportiert wurde, ergab eine visuelle Kontrolle dass sowohl der Gemischlösungsstrom auf der Gesamtlänge des Kunststoffschlauches als auch bei seiner Ankunft im Auffanggefäß keinen Niederschlag enthielt und im vollen Umfang klar und transparent war; ein Filtrationsversuch der aus dem Kunststoffschlauch ausströmenden Gemischlösung bestätige die Freiheit von Feststoffen).
- 150 g des resultierenden Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelofen gemäß Figur 1 der DE-A 10118814 unter Luft (10 Nl/h) mit einer Aufheizrate von 5°C/min von Raumtemperatur (25°C) auf 275°C erhitzt. Daran unmittelbar anschließend wurde unter molekularem Stickstoffstrom (10 Nl/h) mit einer Aufheizrate von 2°C/min von 275°C auf 35 650°C erhitzt und diese Temperatur unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes während 6 h gehalten. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine schwarze calcinierte Multimetalloxidaktivmasse M erhalten.

- Das calcinierte Material wurde in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE gemahlen (Korngröße $\leq 0,12$ mm). 75 g des resultierenden Pulvers wurden auf 162 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2 bis 3,2 mm ($R_z = 45 \mu\text{m}$; Trägermaterial = Steatit C 220 der Fa. Ceramtec (DE), Porenge-
5 samtvolumen des Trägers ≤ 1 Vol.-% bezogen auf das Trägergesamtvolumen) aufge-
bracht. Dazu wurden die Trägerkugeln in einer Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittellachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen pro Minute in Rotation versetzt. Über eine mit
10 300 Nl/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über einen Zeitraum von 60 min gleichmäßig verteilt insgesamt 30 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Ge-
wichtsverhältnis Glycerin : Wasser = 1:3) auf die vorgelegten Trägerkugeln gesprührt. Die Düse war dabei derart installiert, dass der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmbleche an den obersten Punkt der geneigten Trommel beförderten Träger-
körper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das Aktivmassenpulver wurde
15 über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzu-
gabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die perio-
dische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde der grundbe-
schichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.

20 Nach Abschluss der Beschichtung wurden die beschichteten Trägerkörper während 16 h bei 120°C in einem Umlufttrockenschrank (Fa. Binder (DE), Innenvolumen 53 l) getrocknet. Das Glycerin wurde durch eine sich daran anschließende zweistündige Wärmebehandlung bei 150°C unter Luft entfernt.

25 Es wurde ein Schalenkatalysator S1 erhalten, der einen Aktivmassenanteil von 32 Gew.-% aufwies.
- B) Herstellung eines Schalenkatalysators S2, der eine erfindungsgemäß erhaltene Multimetallocidmasse M trägt
30 Es wurde wie in A) verfahren, der Teillösungsstrom A wurde jedoch zu 3000 ml/h (an-
stelle 1500 ml/h) und der Teillösungsstrom B wurde zu 1000 ml/h (anstelle von
500 ml/h) gewählt. Darüber hinaus wurde die Eingangstemperatur bei der Sprühtrock-
nung zu 400°C anstelle von 320°C gewählt.
35 t^1 errechnet sich hier zu ca. 0,6 Sekunden, t^2 zu 4,5 Sekunden und t^3 zu 5,5 Sekunden.
Innerhalb von 1,5 h waren die 6000 ml an Gesamtlösungsstrom sprühgetrocknet. Die Stöchiometrie des Sprühtrockenpulvers lautete ebenfalls $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Te}_{0,23}$. Der resul-
tierende Schalenkatalysator war der Schalenkatalysator S2.

- C) Herstellung eines Schalenkatalysators S3, der eine aus einer erfindungsgemäß erhaltenen Multimetalloxidmasse M erhältliche Multimetalloxidmasse M' trägt

100 g einer wie in A) nach beendeter Calcination erhaltenen Multimetalloxidmasse M wurden in 500 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Salpetersäure gegeben.

Die resultierende wässrige Suspension wurde unter Rückfluß bei 70°C während 7 h gerührt. Dann wurde auf 25°C abgekühlt. Der in der schwarzen Suspension befindliche Feststoff wurde durch Filtration von der wässrigen Phase getrennt, mit Wasser frei von 10 Nitrat gewaschen und anschließend in einem Umlufttrockenschrank bei 120°C über Nacht getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Material analog zur Verfahrensweise A) in einer Retsch-Mühle gemahlen (Korngröße ≤ 0,12 mm) und das resultierende Pulver wie in A) beschrieben zu einem Schalenkatalysator S3 weiterverarbeitet.

15 D) Herstellung eines Schalenkatalysators S4, der eine aus einer erfindungsgemäß erhaltenen Multimetalloxidmasse M erhältliche Multimetalloxidmasse M' trägt

100 g einer wie in B) nach beendeter Calcination erhaltenen Multimetalloxidmasse M wurden wie in C) beschrieben mit wässriger Salpetersäure behandelt und der dabei verbleibende Feststoff wie in C) beschrieben zu einem Schalenkatalysator S4 weiterverarbeitet.

25 E) Herstellung eines Schalenkatalysators VS5, der eine nicht erfindungsgemäß erhaltene Multimetalloxidmasse trägt

Wie in A) wurden 4500 ml Teillösung A und 1500 ml Teillösung B hergestellt, die jeweils eine Temperatur von 25°C aufwiesen. Dann wurden die 1500 ml der Teillösung B innerhalb von ca. 3 Sekunden in die Teillösung A eingerührt. Dabei ergaben sich 30 6000 ml einer rötlichen 25°C aufweisenden klaren, transparenten Gemischlösung C. Unmittelbar daran anschließend wurde die kontinuierlich gerührte Gemischlösung C unter Beibehalt der Temperatur von 25°C mittels einer Labor-Dosierpumpe vom Typ ProMinent, Typ gamma g/4a, über einen Kunststoffschlauch mit einem Volumenstrom von 2000 ml/h kontinuierlich in den Zerstäuberkopf des in A) angewandten 35 Sprühtrockners geführt und wie in A) beschrieben von selbigem zerstäubt und im Heißluftstrom getrocknet (Eingangstemperatur 320°C, Ausgangstemperatur 105°C).

Während die Gemischlösung C in den ersten beiden Minuten noch klar, transparent war, war bereits nach 2,5 Minuten eine ausgeprägte Trübung erkennbar. Nach 5 Minuten 40 war eine signifikante Menge eines rötlichen Feststoffs ausgefallen und nach 1

Stunde lag eine völlig undurchsichtige rötliche wässrige Suspensionen vor. D.h., während zu Beginn der Sprühtrocknung noch ein homogenes Sprühpulver aus einer klaren, transparenten Lösung gewonnen wurde, fiel im weiteren Verlauf der Sprühtrocknung ein inhomogenes Sprühpulver an, das einen zunehmenden Anteil des ausgefallenen rötlichen Feststoffs enthielt, dessen Zusammensetzung von der Einwaage des in der Gemischlösung C anfangs Gelösten deutlich abwich (während die Einwaagegestoichiometrie $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Te}_{0,23}$ war, lautet die Elementzusammensetzung von nach 1 h via Filtration abgetrenntem Feststoff $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,6}\text{Te}_{0,4}$; das Röntgendiffraktogramm des rötlichen Feststoffs wies im 20-Bereich von 5 bis 65° drei sehr breite Peaks auf, wobei der Peak mit der maximalen Amplitude bei ca. 28° lag).

Das nach vollständigem Versprühen erhaltene Sprühpulver wurde gleichmäßig durchmischt und wie in A) thermisch behandelt (calciniert) sowie zu einem Schalenkatalysator VS5 weiterverarbeitet.

15

F) Herstellung eines Schalenkatalysators VS6, der eine aus einer nicht erfindungsgemäß erhaltenen Multimetallocidmasse erhaltene Multimetallocidmasse trägt

Das in E) bei der Calcination anfallende Multimetallocid wurde wie in C) beschrieben mit wässriger Salpetersäure behandelt und der dabei verbleibende Feststoff wie in C) beschrieben zu einem Schalenkatalysator VS6 weiterverarbeitet.

G) Testung der Schalenkatalysatoren S1 bis VS6

25 Mit dem jeweiligen Schalenkatalysator wurde jeweils ein Reaktionsrohr aus V2A-Stahl (Länge: 140 cm, Außendurchmesser: 60 mm, Innendurchmesser: 8,5 cm) beschickt. Die Beschickungslänge wurde zu 52 cm gewählt (zentriert im Reaktionsrohr untergebracht). Eine Vorschüttung von 30 cm Schüttlänge aus Steatit (C220 der Fa. Ceram-Tec, Durchmesser: 2,2 bis 3,2 mm) diente der Anwärmung des Reaktionsgasausgangsgemisches. Mit denselben Steatit-Kugeln wurde das Reaktionsrohr nach der Katalysatorzone abschließend aufgefüllt. Das Reaktionsrohr wurde von außen auf seiner gesamten Länge mittels elektrischer Heizmatten beheizt. Die Mattentemperatur wurde zu 340°C gewählt. Die Reaktion wurde bei einem Druck von 2 bar absolut, einer Verweilzeit (bezogen auf die Katalysator-Schüttung) von 2,4 s mit einem Feed (Reaktionsgasausgangsgemisch) der molaren Zusammensetzung Propan : Luft : Wasser = 1 : 15 : 14 durchgeführt. Im Produktgasstrom wurde durch gaschromatische Analyse die Selektivität S (mol.-%) der Acrylsäurebildung bei einfachem Reaktionsrohrdurchgang ermittelt. In Abhängigkeit vom verwendeten Schalenkatalysator wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgelisteten Ergebnisse erhalten.

40

Dabei wurden der Propan-Umsatz U (mol.-%) und die Selektivität der Acrylsäurebildung bei Anwendung des Schalenkatalysators S1 willkürlich gleich 100 gesetzt.

Tabelle:

Schalenkatalysator	U [mol.-%]	S [mol.-%]
S1	100	100
S2	107,7	104,5
S3	207,7	168,2
S4	223	170,5
VS5	92,3	93,2
VS6	200	163,6

H) Erfindungsgemäße Nacharbeitung der "Preparation of Complex Metal Oxide (1)"
 5 aus der JP-A 11-306228

29,21 Liter Wasser wurden auf 80°C erwärmt. Dann wurden darin nacheinander unter Aufrechterhaltung der 80°C 7,09 kg Ammoniumparamolybdattetrahydrat ((= Ammoniumheptamolybdat) der Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem MoO₃-Gehalt von
 10 81,53 Gew.-%), 1,41 kg Ammoniummetavanadat (Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem V₂O₅-Gehalt von 77,4 Gew.-%) und 2,12 kg Tellursäure (Fa. Fluka Chemie GmbH, Buchs (CH) mit einem Te(OH)₆-Gehalt von ≥ 99 %) gelöst. Abschließend wurden der resultierenden Lösung 5 kg Silica-Sol mit einem SiO₂-Gehalt von 20 Gew.-% (erzeugt aus 2,5 kg Ludox AS-40 colloidal silica 40 wt.% suspension in water, DuPont product, Aldrich Chem. Comp. Inc., Milwaukee, USA und 2,5 kg Wasser) zugesetzt, auf 15 50°C abgekühlt und so eine Teillösung A erhalten.

2,16 kg Ammoniumnioboxalat (Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem Nb-Gehalt von 20,1 Gew.-%) wurden in 8,66 Liter auf 80°C erwärmtes Wasser gelöst. Dann wurde die 20 Lösung auf 50°C abgekühlt und so eine Teillösung B erhalten.

Die 50°C aufweisenden Teillösungen A und B wurden wie in A) beschrieben zusammengeführt, vermischt und sprühgetrocknet (Teillösungsstrom A: 1570 ml/h, Teillösungsstrom B: 430 ml/h).

25 Eine Überprüfung wie in A) ergab, dass der Gemischlösungsstrom bis einschließlich zu seinem Versprühen keinen Niederschlag enthielt (das verwendete Sol war ebenfalls klar und transparent).

Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse

Zusammenfassung

- 5 Ein Verfahren zur Herstellung einer die Elemente Mo und V sowie wenigstens eines der Elemente Te und Sb enthaltenden Multimetalloxidmasse, bei dem man aus den zur Herstellung der Multimetalloxidmasse benötigten Ausgangsverbindungen der in der Multimetalloxidmasse enthaltenen elementaren Konstituenten jeweils Teilmengen der Ausgangsverbindungen gelöst enthaltende Teillösungen herstellt, aus diesen erzeugte
10 Teillösungsströme zusammenführt und vermischt sowie den resultierenden Gemischlösungsstrom in feinteilige Tröpfchen zerteilt, mit heißem Gas trocknet und den dabei anfallenden Feststoff bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt.